

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-134401

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

G03F 7/42

H01L 21/304

H01L 21/306

(21)Application number : 2001-202409

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 03.07.2001

(72)Inventor : SUZUKI HIRONORI
NAKAJIMA TOSHIKI
SUZUKI KATSUMI

(30)Priority

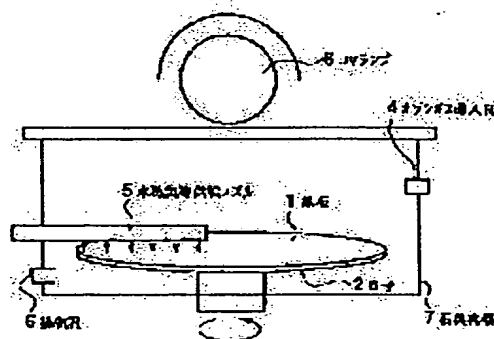
Priority number : 2000202207 Priority date : 04.07.2000 Priority country : JP

(54) SUBSTRATE PROCESSING METHOD, SUBSTRATE PROCESSING DEVICE, AND METHOD OF MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of processing a substrate, whereby an organic substance represented by a resist material is processed more quickly, in a suitable manner without residues.

SOLUTION: First, ultraviolet rays are irradiated to a substrate to be processed. After ultraviolet rays are irradiated to the substrate to be processed, the substrate is moved to a gaseous atmosphere containing ozone gas, and the substrate is brought into contact with water vapor, water or water containing ozone in a gaseous atmosphere containing the ozone gas. In this way when the substrate is brought into contact with vapor, water or water containing ozone under a gaseous atmosphere containing ozone gas, it is possible to decompose and remove organic substances which adhere to the surface of the substrate.



100 図 1 概略図

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The base material art characterized by disassembling and removing the organic substance which adheres to a base material front face by irradiating ultraviolet rays at the base material which should be processed, and subsequently to this base material contacting a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere containing ozone gas.

[Claim 2] The base material art characterized by contacting a steam, water, or ozone content water to said base material in a base material art according to claim 1 by spraying a steam, water, or ozone content water on said base material.

[Claim 3] The base material art to which the illuminance in the 320 to 390nm wavelength band of said ultraviolet rays is characterized by being two or less 50 mW/cm and two or more 25 mW/cm in a base material art according to claim 1.

[Claim 4] The base material art to which the illuminance in i line of said ultraviolet rays is characterized by being two or less 50 mW/cm and two or more 25 mW/cm in a base material art according to claim 1.

[Claim 5] The base material art characterized by carrying out in a base material art according to claim 1 where the base material temperature under UV irradiation is held at 80 degrees C or less 20 degrees C or more.

[Claim 6] The base material art characterized by the temperature of said gas ambient atmosphere being 200 degrees C or less in a base material art according to claim 1 to 5.

[Claim 7] The base material art characterized by the temperature of said gas ambient atmosphere being 100 degrees C or less in a base material art according to claim 1 to 5.

[Claim 8] The base material art characterized by the pressure of said gas ambient atmosphere being one or more atmospheric pressures in a base material art according to claim 1 to 7.

[Claim 9] The base material art characterized by the pressure of said gas ambient atmosphere being 1.5 or more atmospheric pressures in a base material art according to claim 1 to 7.

[Claim 10] The base material art characterized by disassembling and removing the organic substance which adheres to a base material front face by contacting a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in this base material, irradiating ultraviolet rays on the front face of the base material which should be processed.

[Claim 11] The base material art characterized by contacting a steam, water, or ozone content water to said base material in a base material art according to claim 10 by spraying a steam, water, or ozone content water on said base material.

[Claim 12] The base material art characterized by the temperature of said gas ambient atmosphere being 200 degrees C or less in a base material art according to claim 10 or 11.

[Claim 13] The base material art characterized by the temperature of said gas ambient atmosphere being 100 degrees C or less in a base material art according to claim 10 or 11.

[Claim 14] The base material art characterized by the pressure of said gas ambient atmosphere being one or more atmospheric pressures in a base material art according to claim 10 to 13.

[Claim 15] The base material art characterized by the pressure of said gas ambient atmosphere being 1.5 or more atmospheric pressures in a base material art according to claim 10 to 13.

[Claim 16] The base material art characterized by washing said base material with water or ozone content water further after contacting a steam, water, or ozone content water in a base material art according to

claim 1 to 15 under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in said base material.

[Claim 17] The base material art characterized by said base material being a semi-conductor wafer or a liquid crystal panel substrate in a base material art according to claim 1 to 16.

[Claim 18] The base material art characterized by said organic substance consisting of a resist ingredient or an organic antireflection film in a base material art according to claim 1 to 17.

[Claim 19] The base material processor characterized by having a means to be the base material processor which can enforce a base material art according to claim 1 or 10, and to irradiate ultraviolet rays at a base material, and a means to contact a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in a base material.

[Claim 20] The base material processor characterized by a means to make a steam, water, or ozone content water contact in a base material processor according to claim 19 under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in a base material including a means to spray a steam, water, or ozone content water on a base material.

[Claim 21] The manufacture approach of the electron device characterized by having the process which removes the organic substance adhering to a base material front face by the base material art according to claim 1 to 18.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the base material art for removing the organic substance which is applied to the manufacture approach of a base material art, a base material processor, and an electron device, especially is used by the production process, a base material processor, and an electron device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Electron devices, such as various semiconductor devices and various liquid crystal displays, are used for various devices including an electric product and a computer. In order to manufacture such an electron device, the photolithography process which prepares a resist layer on a semi-conductor wafer or the substrate for liquid crystal panels in the middle of manufacture, forms a desired pattern by exposure and development, etches by using this resist layer as a mask, and acquires a desired configuration on a semi-conductor wafer or a liquid crystal panel substrate is indispensable.

[0003] Although this resist layer is required in case it etches, after etching termination will have a great bad influence on the electrical property of the completed semiconductor device or a liquid crystal display, a display property, and dependability, when needlessness and a minute amount also remain. Therefore, it is necessary to carry out decomposition removal so that there may also be no residue of a minute amount.

[0004] the approach of processing 1 resist layer with the exfoliation liquid containing an organic solvent as an approach of removing such a resist layer, and carrying out dissolution removal, the approach of processing 2 resist layers with an alkali solution, and carrying out decomposition removal, the approach of processing 3 resist layers with heat concentrated sulfuric acid, and "heat concentrated-sulfuric-acid + hydrogen peroxide solution" etc., and understanding them an oxidized part, and 4 resist layers — O₂ plasma — processing — ashing — approach ** remove (ashing) is known.

[0005] However, since a thick drug solution needs to be used for the approach of the above 1-3, its danger is also high and it is large. [of the load to an environment] Moreover, expensive exfoliation liquid may have to be used. Furthermore, in case a resist layer is removed depending on the class of drug solution, a drug solution must be heated, and facility cost and energy cost will become huge. Furthermore, depending on the class of drug solution, and processing conditions, the residue of monomolecular-layer level may occur on a semi-conductor wafer front face or a liquid crystal panel substrate front face.

[0006] On the other hand, by the approach of the above 4, a resist layer and the particle of the ashing device origin adhere to a semi-conductor wafer front face or the substrate front face for liquid crystal panels, and have a bad influence on a back process. For this reason, it is necessary to perform washing of a semi-conductor wafer or the substrate for liquid crystal panels after removing a resist layer, and the increment in a routing counter is not avoided. And the approach of the above 4 must be performed under a vacuum environment, and the power for plasma generating is also required for it, and the facility cost for it and power, and energy cost will become huge. Furthermore, if the approach of the above 4 is performed, the front face of a semi-conductor wafer may deteriorate by the plasma damage.

[0007] In order to conquer the above troubles, the approach of carrying out decomposition removal was announced by the society etc. by processing a resist layer with ozone content water recently.

Furthermore, in order to gather processing speed, patent application is made also about the approach (JP,5-152203,A) of carrying out decomposition removal of the resist layer by performing hot-pure-water

spray processing to the bottom of an ozone gas ambient atmosphere.

[0008] even if it use the organic substance removal technique in which these ozone be applied, not use (1) drug solution at all, the drug solution of super-low concentration be only use for it, and since decomposition of the ozone after processing be easy, it be very small, and it have the outstanding description that a damage be small, to the semi-conductor wafer front face or the substrate front face for liquid crystal panels as compared with (2) O₂ plasma treatment. [of the load to an environment]

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Depending on however, the class of organic antireflection film (ARC) with which a resist ingredient and this resist ingredient may be given up and down, from research of this invention person Depending on or the damage by the dry etching added in a semi-conductor manufacture process and the damage by ion implantation In the processing under the ambient atmosphere containing processing by mere ozone content water, the hot-pure-water spray processing under the gas ambient atmosphere containing ozone gas, ozone gas, and a steam, even if it could not remove or has removed, it turned out that sufficient removal rate may not be obtained.

[0010] In order to solve such a technical problem, this invention person is doing a header and patent application for decomposition and a removal rate improving only with ozone water by performing ozone water treatment about the resist ingredient with slow decomposition and the organic antireflection film of difficulty or a removal rate, performing UV irradiation to the organic substance (application for patent No. 3941 [2000 to]). Although prompt disassembly of a lot of organic substance was attained by this approach, about the resist to which high-concentration ion implantation was performed, the technical problem that removal was still difficult occurred. Moreover, the technical problem that increase of the further removal rate was desired also about the removable organic substance occurred.

[0011] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the base material art which there is no residue and can process suitably more promptly the organic substance which solves these technical problems and is represented by the resist ingredient, a base material processor, and the electron device which reaches and has this base material art as a part of process.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (18).

(1) The base material art of this invention is characterized by disassembling and removing the organic substance adhering to a base material front face by irradiating ultraviolet rays at the base material which should be processed, and subsequently to this base material contacting a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere containing ozone gas. According to the base material art of this invention, in not using ultraviolet rays, it becomes removable [the organic substance which was not able to carry out decomposition removal]. The photolysis of the organic substance is carried out by ultraviolet rays, and this reason is considered with since it became the gestalt which tends to be decomposed by ozone. In this case, when especially a steam was used, the crack occurred, and also when an exfoliation phenomenon was seen, it was. This crack and an exfoliation phenomenon are promoted more by performing UV irradiation. Especially in case this method removed the thick-film resist exceeding the resist film by which the deterioration layer was made on the front face by the high concentration ion implantation damage of 1E15 atoms/cm², or 2 micrometers, it was effective. A crack occurs in the swelling of the above-mentioned deterioration resist film or the thick-film resist film, the ozone and water which permeated from this crack disassemble resist resin also from a resist lower layer side, the synchronization of exfoliation and decomposition breaks out, and this reason is considered with since prompt resist removal was attained.

[0013] (2) In the base material art of the above (1), it is desirable by spraying a steam, water, or ozone content water on said base material to contact a steam, water, or ozone content water to said base material. It is because it is possible to supply a steam, water, or ozone water around a base material efficiently.

[0014] (3) In the base material art of the above (1), it is desirable that the illuminances in the 320 to 390nm wavelength band or i line of said ultraviolet rays are two or less 50 mW/cm and two or more 25 mW/cm. If ultraviolet rays are irradiated to a base material here, exfoliation will arise by the gas produced from the organic substance between the deterioration layer formed on the surface of the organic substance, and the non damage layer equivalent to the lower layer side, or between the non damage layer and the base material. If the exposure conditions of ultraviolet rays are set up here according to the above-mentioned

conditions, gas will be suitably generated from the organic substance, and hardening of the organic substance by reinforcement ultraviolet rays or elevated temperature and fixing to a base material can be controlled, and it will become possible to remove a deterioration layer easily in a subsequent process.

[0015] (4) In the base material art of the above (1), it is desirable that the illuminances in i line of ultraviolet rays are two or less 50 mW/cm and two or more 25 mW/cm. If the ultraviolet rays whose illuminances of i line are the above-mentioned conditions are irradiated to a base material, exfoliation will arise by the gas produced from the organic substance between the deterioration layer formed on the surface of the organic substance, and the non damage layer equivalent to the lower layer side, or between the non damage layer and the base material. If the exposure conditions of ultraviolet rays are set up here according to the above-mentioned conditions, gas will be suitably generated from the organic substance, and hardening of the organic substance by reinforcement ultraviolet rays or elevated temperature and fixing to a base material can be controlled, and it will become possible to remove a deterioration layer easily in a subsequent process.

[0016] (5) In the base material art of the above (1), it is desirable to carry out, where the base material temperature under UV irradiation is held at 80 degrees C or less 20 degrees C or more. Thus, if the temperature at the time of base material processing is set up, gas will be suitably generated from the organic substance, and hardening of the organic substance by reinforcement ultraviolet rays or elevated temperature and fixing to a base material can be controlled, and it will become possible to remove a deterioration layer easily in a subsequent process.

[0017] (6) In the above (1) thru/or the base material art of (5), it is desirable that the temperature of said gas ambient atmosphere is 200 degrees C or less.

[0018] (7) In the above (1) thru/or the base material art of (5), it is more desirable that the temperature of said gas ambient atmosphere is 100 degrees C or less. Although chemical reaction velocity goes up and the temperature of a gas ambient atmosphere becomes advantageous to removal so that it is high, the concentration of the ozone molecule which decomposition of ozone gas becomes easy to take place in a gaseous phase, and contributes to an organic substance decomposition reaction becomes thin. Moreover, the solubility of the ozone to the moisture which exists in a base material front face will become low. For this reason, the temperature of a gas ambient atmosphere has desirable 200 degrees C or less, and is more desirable. [of 100 degrees C or less]

[0019] (8) In the above (1) thru/or one base material art of (7), it is desirable that the pressure of said gas ambient atmosphere is one or more atmospheric pressures.

[0020] (9) In the above (1) thru/or one base material art of (7), it is desirable that the pressure of said gas ambient atmosphere is 1.5 or more atmospheric pressures. It is because the amount of dissolutions of the ozone to the moisture which exists in a base material front face becomes high and processing is promoted. It is because in addition to it the moisture to the organic substance and the penetrating power of an ozone molecule in a base material front face become high and can promote decomposition and an exfoliation phenomenon more. For this reason, the pressure of a gas ambient atmosphere has one or more desirable atmospheric pressures, and its 1.5 or more atmospheric pressures are more desirable.

[0021] (10) It is characterized by disassembling and removing the organic substance adhering to a base material front face by contacting a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in this base material, the base material art of this invention irradiating ultraviolet rays on the front face of the base material which should be processed. According to the base material art of this invention, in not using ultraviolet rays, it becomes removable [the organic substance which was not able to carry out decomposition removal]. The photolysis of the organic substance is carried out by ultraviolet rays, and this reason is considered with since it became the gestalt which tends to be decomposed by ozone. In this case, when especially a steam was used, the crack occurred, and also when an exfoliation phenomenon was seen, it was. This crack and an exfoliation phenomenon are promoted more by performing UV irradiation. Especially in case this method removed the thick-film resist exceeding the resist film by which the deterioration layer was made on the front face by the high concentration ion implantation damage of $1E15$ atoms/cm², or 2 micrometers, it was effective. A crack occurs in the swelling of the above-mentioned deterioration resist film or the thick-film resist film, the ozone and water which permeated from this crack disassemble resist resin also from a resist lower layer side, the synchronization of exfoliation and decomposition breaks out, and this reason is considered with since prompt resist removal was attained.

[0022] (11) In the base material art of the above (10), it is characterized by contacting a steam, water, or ozone content water to said base material by spraying a steam, water, or ozone content water on said base material. It is because it is possible to supply a steam, water, or ozone water around a base material efficiently.

[0023] (12) In the above (10) or the base material art of (11), it is desirable that the temperature of said gas ambient atmosphere is 200 degrees C or less.

[0024] (13) In the above (10) or the base material art of (11), it is still more desirable that the temperature of said gas ambient atmosphere is 100 degrees C or less. Although chemical reaction velocity goes up and the temperature of a gas ambient atmosphere becomes advantageous to removal so that it is high, the concentration of the ozone molecule which decomposition of ozone gas becomes easy to take place in a gaseous phase, and contributes to an organic substance decomposition reaction becomes thin. Moreover, the solubility of the ozone to the moisture which exists in a base material front face will become low. For this reason, the temperature of a gas ambient atmosphere has desirable 200 degrees C or less, and is more desirable. [of 100 degrees C or less]

[0025] (14) In the above (10) thru/or one base material art of (13), it is desirable that the pressure of said gas ambient atmosphere is one or more atmospheric pressures.

[0026] (15) In the above (10) thru/or one base material art of (13), it is still more desirable that the pressure of said gas ambient atmosphere is 1.5 or more atmospheric pressures. It is because the amount of dissolutions of the ozone to the moisture which exists in a base material front face becomes high and processing is promoted. It is because in addition to it the moisture to the organic substance and the penetrating power of an ozone molecule in a base material front face become high and can promote decomposition and an exfoliation phenomenon more. For this reason, the pressure of a gas ambient atmosphere has one or more desirable atmospheric pressures, and its 1.5 or more atmospheric pressures are more desirable.

[0027] (16) In the above (1) thru/or one base material art of (15), after contacting a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in said base material, water or ozone content water can also wash said base material further. This, When residue remains by processing under a gas ambient atmosphere, it becomes possible to flush this residue according to a stream. In this case, if ozone content water is used, since it will become possible to wash away, disassembling the organic substance, residue removal nature can be raised more.

[0028] (17) In the above (1) thru/or one base material art of (16), said base material can be a semi-conductor wafer or a liquid crystal panel substrate.

[0029] (18) Said organic substance can consist of a resist ingredient or an organic antireflection film in the above (1) thru/or one base material art of (17). Therefore, in this invention, effectiveness is in the resist exfoliation in a semi-conductor substrate or the substrate for liquid crystal panels, and processing of an organic antireflection film.

[0030] (19) The base material processor of this invention is a base material processor which can enforce a base material art the above (1) or given in (10), and is characterized by having a means to irradiate ultraviolet rays at a base material, and a means to contact a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in a base material.

[0031] (20) It is desirable that a means to make a steam, water, or ozone content water contact under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in the above (19) in the base material processor of a publication at a base material includes a means to spray a steam, water, or ozone content water on a base material.

[0032] (21) The manufacture approach of the electron device of this invention is characterized by having the process which removes the organic substance adhering to a base material front face by the base material art the above (1) thru/or given in either of (18). For this reason, since a resist etc. can be more completely removed from a base material front face, the dependability of the electron device (a semiconductor device and liquid crystal equipment) manufactured can be raised. Moreover, since a resist etc. can be more efficiently removed from a base material front face, an electron device (a semiconductor device and liquid crystal equipment) can be manufactured more by low cost.

[0033]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail based on an operation gestalt.

(Operation gestalt 1) The operation gestalt 1 of this invention is explained based on a drawing below.

Drawing 1 is the explanatory view of the resist exfoliation processing concerning the operation gestalt 1.

The substrate 1 which should be processed is a semiconductor wafer after etching to which a resist remains on a front face. The base material processor 100 equips the supply nozzles 5, such as a steam which introduces Rota 2 holding the container 7 made from a quartz, and a substrate 1, the ozone gas installation hole 4 which introduces ozone gas, a steam, water, or ozone content water, the exhaust hole 6 which exhausts the inside of equipment, and the substrate with the UV lamp 3 which irradiates ultraviolet rays.

[0034] With the operation gestalt 1, the organic substance adhering to a base material front face is disassembled and removed by irradiating ultraviolet rays at the base material which should be processed, and contacting a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas subsequently to this base material. With this operation gestalt 1, ultraviolet rays are first irradiated to a semi-conductor wafer with a resist at the base material and concrete target to which the organic substance adhered. Subsequently, the gas containing ozone gas is introduced, and under this ambient atmosphere, a steam, water, or ozone water is made to live together, and is processed.

[0035] A separate processor or a separate container may perform processing under UV irradiation and an ozone gas ambient atmosphere, and the same processor or the same container may perform it. Drawing 1 shows the case where the same processing container performs.

[0036] (Operation gestalt 2) With the operation gestalt 2, the organic substance adhering to a base material front face is disassembled and removed by contacting a steam, water, or ozone content water under the gas ambient atmosphere which contains ozone gas in this base material, irradiating ultraviolet rays on the front face of the base material which should be processed. With this operation gestalt 2, it puts into the base material to which the organic substance adhered, and the processing container with which the aperture of quartz glass specifically attached the semi-conductor wafer with a resist. Letting a quartz-glass aperture pass and irradiating ultraviolet rays, ozone gas is introduced, and under this gas ambient atmosphere, a steam, water, or ozone water is made to live together, and is processed.

[0037] The approach of supplying ozone gas in the approach of supplying ozone gas and a steam in 1 processing container and 2 processing containers as an approach of making ozone gas, a steam and water, or ozone water coexisting also with the operation gestalt 1 and the operation gestalt 2, and supplying ultrapure water or ozone water in a spray or a shower is raised. Although the thin water screen formation on a semi-conductor wafer is satisfactory in that case, the unevenness of processing may occur by adhesion of the waterdrop by dew condensation, the spray, or the shower. In order to perform promptly supply of the matter which prevents this waterdrop and participates in a reaction, and removal, the cassette containing a semi-conductor wafer or a wafer may be rotated.

[0038] Moreover, although ozone gas and coincidence may be supplied about the steam, water, or ozone water made to coexist with ozone gas, after supplying a steam, water, or ozone water, supply of ozone gas may be started. About the ambient temperature of processing, when processing by making a steam coexist with ozone gas, in order to prevent decomposition of the ozone gas in an elevated temperature, it is desirable preferably to process at 80 thru/or 150 degrees C 200 degrees C or less. When processing by making ozone gas, water, and ozone water live together, 20-90 degrees C is preferably desirable 100 degrees C or less. Moreover, it is possible by performing raising processing for the pressure in a processing container to gather removal effectiveness.

[0039] (Example 1) The semi-conductor wafer to which 4 micrometers (JSR NFR015) of negatives resist for i line exposure were attached was set to the processing container after irradiating ultraviolet rays for 2 minutes using a low-pressure mercury lamp (Japan Storage Battery L650TS). The ambient atmosphere of a processing container and the interior was heated at 100 degrees C, and the steam was made into discharge and a steam ambient atmosphere from the nozzle installed near the semi-conductor wafer. Subsequently, a part for ozone gas 1L[of concentration 300 mg/L]/was supplied, and processing for 10 minutes was performed. This resist was removed, when it took out from the processing container and 50 ppm ozone water performed the rinse for 3 minutes. The above-mentioned resist for i line exposure is used here corresponding to an ultraviolet ray lamp with the bright line spectrum with a peak of the wavelength of 365nm of an ultraviolet area. Moreover, the resist for g line exposure corresponding to an ultraviolet ray lamp with the bright line spectrum with a peak of the wavelength of 436nm is also known.

[0040] (Example 1 of a comparison) The UV irradiation in an example 1 was excluded. Although exfoliation

removal of some resist film was carried out, most remained.

[0041] (Example 2) The semi-conductor wafer with which the deterioration resist film which performed $1E15$ atoms/cm² ion implantation stuck As⁺ to 4 micrometers (JSR NFR015) of negatives resist for i line exposure was set to the processing container with the aperture made from quartz glass. The steam was made into the discharge steam ambient atmosphere from the nozzle installed near the semi-conductor wafer, irradiating ultraviolet rays using a high-pressure mercury lamp (Japan Storage Battery HI-6), after heating the ambient atmosphere of a processing container and the interior at 100 degrees C. Subsequently, this resist was removed, when a part for ozone gas 1L[of concentration 300 mg/L]/was supplied and processing for 10 minutes was performed.

[0042] (Example 2 of a comparison) The UV irradiation in an example 2 was excluded. Although the crack had occurred on the resist film, most remained.

[0043] (Example 3) Antireflection film (Shin-etsu chemistry DUV-42) The resist film attached 0.1 micrometers was set to the processing container with the aperture made from quartz glass. The steam was made into the discharge steam ambient atmosphere from the nozzle installed near the semi-conductor wafer, irradiating ultraviolet rays using a high-pressure mercury lamp (Japan Storage Battery HI-6), after heating the ambient atmosphere of a processing container and the interior at 100 degrees C. Subsequently, this resist was removed, when a part for ozone gas 1L[of concentration 300 mg/L]/was supplied and processing for 5 minutes was performed.

[0044] (Example 3 of a comparison) The UV irradiation in an example 3 was excluded. It was before and after processing, and was almost changeless to the thickness of an antireflection film, and removal was impossible.

[0045] (Example 4) The semi-conductor wafer with which the deterioration resist film which performed $1E15$ atoms/cm² ion implantation stuck BF₂⁻ to 1 micrometer (Mitsubishi Chemical MCPR i8000P) thickness of positives resist for i line exposure was set to the processing container after irradiating ultraviolet rays for 2 minutes using a low-pressure mercury lamp (Japan Storage Battery L650TS). The ambient atmosphere of a processing container and the interior was heated at 100 degrees C, and the steam was made into discharge and a steam ambient atmosphere from the nozzle installed near the semi-conductor wafer. Container internal pressure was set to 0.2MPa(s) at that time. With this pressure maintained, a part for ozone gas 1L[of concentration 300 mg/L]/was supplied, and processing for 10 minutes was performed. This resist was removed, when it took out from the processing container and 50 ppm ozone water performed the rinse for 3 minutes.

[0046] (Example 4 of a comparison) The UV irradiation in an example 4 was excluded. Residue was seen although exfoliation removal of some resist film was carried out.

[0047] (Example 5) The positive resist for excimer exposure (Tokyo adaptation TDUR-P015) set to the processing container with the aperture made from quartz glass the semi-conductor wafer attached 1 micrometer. Supplying a part for ozone gas 1L[of concentration 300 mg/L]/, using the low-pressure mercury lamp, it let quartz glass pass and ultraviolet rays were irradiated. All resists were removed by carrying out the spray of the 80-degree C warm water to a semi-conductor wafer for 6 minutes by part for flow rate 0.25L/under these conditions.

[0048] (Example 5 of a comparison) The UV irradiation in an example 5 was excluded. For 10 minutes was taken to remove the resist film. By the way, the artificer found out that various experiments and examination were performed and there was singularity about the exposure conditions of ultraviolet rays besides the above-mentioned experiment.

[0049] Drawing 2 is the explanatory view of the experimental device for performing the base material art concerning the gestalt of this operation. As shown in this drawing, the experimental device 10 consists of the exposure section 14 which hits ultraviolet rays to the semi-conductor wafer 12 used as a base material, and the ozonization section 16 prepared in the latter part of the exposure section 14 concerned.

[0050] The exposure section 14 is using the case 18 as the body, and while the ultraviolet ray lamp 20 is attached, the stage 22 which it can go up and down is established in the head-lining side in the case 18 concerned at the lower part side of said ultraviolet ray lamp 20. For this reason, by recording the semi-conductor wafer 12, the irradiation range of the semi-conductor wafer 12 to an ultraviolet ray lamp 20 can be adjusted to the stage 22 concerned. In addition, in the ultraviolet ray lamp 20, the peak wavelength of the ultraviolet rays emitted by the power being 600W (lamp voltage: 130V and lamp current:4.9A) is 254nm and 365nm.

[0051] Moreover, in the stage 22, the cooling water from a refrigerator (chiller) 24 circulates, and it can cool now by working the refrigerator 24 concerned on it to the temperature which set up beforehand the temperature of the semi-conductor wafer 12 which went up with the ultraviolet ray lamp 20.

[0052] On the other hand, the ozonization section 16 of the other side which constitutes an experimental device 10 is using the chamber 26 as the body, the interior has false-floor structure, and the top floor plate 28 has a vesicular structure. In addition, the volume of the chamber 26 which constitutes the ozonization section 16 used for an experiment is 3 835cm.

[0053] And while ozone water 32 is filled by the top floor plate 28, a stage 30 is established in the water surface bottom of this ozone water 32, and the registration of said semi-conductor wafer 12 is enabled. Moreover, while introductory tubing which makes the supplied air of ozone gas possible is formed between the bases 34 and the top floor plates 28 in a chamber 26, the exhaust pipe 38 for exhausting the gas which occurred in the chamber 26 is formed in the head-lining side of a chamber 26, and conduction of the gas of a chamber 26 can be planned. And the heater for heating (not shown) is formed in the front face of a base 34, and it enables it to attain evaporation of ozone water 32.

[0054] Thus, the artificer changed the exposure conditions of ultraviolet rays using the constituted experimental device 10, and the conditions the resist film used as the organic substance formed in the front face of the semi-conductor wafer 12 becomes easy to remove were found out. The result is indicated to be the detail of each experiment to the following from an example 6 to an example 9.

[0055] (Example 6) An example 6 fixes the irradiation time of the ultraviolet rays which irradiate the resist film 40, and compares the effect by the irradiation range (the so-called illuminance strength). According to this example, the resist (positive) film 40 of a novolak system is first formed in the front face of the semi-conductor wafer 12 used as the candidate for an experiment by the thickness of 1 micrometer, and, subsequently, only 1×10^{15} atoms/cm² carries out the ion implantation of Lynn (P) toward the front face of the resist film 40 concerned from the upper part of said resist film 40 (placing energy is 30keV). Thus, if an ion implantation is performed to the front face of the resist film 40, the front face of the resist film 40 will serve as a deterioration layer, and the resist film 40 concerned will serve as two-layer structure of a deterioration layer and the non damage layer located in the lower layer of this deterioration layer (see drawing 7).

[0056] The semi-conductor wafer 12 which passed through such a process is put into the interior of a case 18, and it puts on record on a stage 22. And after recording the semi-conductor wafer 12 on a stage 22, you make it go up and down the stage 22 concerned, between the semi-conductor wafer 12 and ultraviolet ray lamps 20 is set as the distance of arbitration, and UV irradiation is performed for 2 minutes in the condition.

[0057] And after performing fixed UV irradiation in the exposure section 14, the semi-conductor wafer 12 is moved to the ozonization section 16 from the exposure section 14, and the resist film 40 is removed on conditions as shown in the table mentioned later.

[0058] After drawing 3 sets up gradually the distance of a semi-conductor wafer and an ultraviolet ray lamp and fluctuates exposure reinforcement, they is the table showing the result of having compared the removal degree of the resist film in the ozonization section, and the enlarged drawing showing the surface state of the semi-conductor wafer in a monograph affair.

[0059] The illuminance of the ultraviolet rays irradiated by a break and the semi-conductor wafer 12 among 115mm - 252mm in five steps in the distance of the semi-conductor wafer 12 to an ultraviolet ray lamp 20 as shown in this drawing was changed between 27.3 mW/cm² - 90 mW/cm². In addition, the column by the side of the rightmost in this drawing (1) shows the condition of exfoliation numerically, and 1 is in the best condition and, subsequently it is shown in order of 2 and 3. Moreover, about the illuminance of an ultraviolet ray lamp 20, it measured by installing an exposure meter on a stage 22.

[0060] Although this drawing (2) carries out expansion observation of the condition of the semi-conductor wafer 12 that removal of the resist film 40 was made by the ozonization section 16, it is what has the largest area from which the resist film 40 was removed for the sample of No9. The resist film 40 which furthermore remained on the front face of the semi-conductor wafer 12 had exfoliated and come floating by the exposure of ultraviolet rays, and processing under the gas ambient atmosphere containing ozone gas, and having removed by subsequent rinsing was possible. Moreover, it was possible for there to have been no residue and to have removed more suitably by using ozone water for rinsing.

[0061] In addition, the range by which the range without hatching showed the part

which the front face of a semi-conductor wafer has exposed in this drawing (2), and hatching was carried out in the direction of slant showed the part which the front face of a non damage layer has exposed, and hatching was carried out in the vertical direction shows the part which the front face of a deterioration layer has exposed (the same is said of drawing 4 - drawing 6).

[0062] On the other hand, since the temperature of semi-conductor wafer 12 front face will rise if exposure reinforcement of ultraviolet rays is made high as shown in the sample of No2 or No6, it becomes difficult for the non damage layer which constitutes the resist film 40 to stick to the front face of the semi-conductor wafer 12 (sticking), and to remove the resist film 40. Moreover, with the sample of No10, the exposure reinforcement of ultraviolet rays is weak, and since the temperature of semi-conductor wafer 12 front face does not rise, it becomes clear that it is difficult to make exfoliation fully cause.

[0063] (Example 7) An example 7 compares the effect by the irradiation time of the ultraviolet rays which irradiate the resist film 40, in addition is the same. [of conditions] According to this example, the semi-conductor wafer 12 with which the resist film 40 explained in the example 6 was formed was thrown into the exposure section 14, the irradiation time of an ultraviolet ray lamp 20 was changed, and it checked whether a difference would be found by removal of the resist film 40.

[0064] Drawing 4 is the table showing the result of having fluctuated the irradiation time by the ultraviolet ray lamp, and having compared the removal degree of the resist film in the ozonization section, and the enlarged drawing showing the surface state of the semi-conductor wafer in a monograph affair. As shown in the enlarged drawing of this drawing (2), even if it fluctuated the irradiation time by the ultraviolet ray lamp, it was checked that a difference is not looked at by the removal degree of the subsequent resist film, and there is sufficient effectiveness by the exposure for about 2 minutes. Moreover, the resist film 40 which remained on the front face of the semi-conductor wafer 12 had exfoliated and come floating by the exposure of ultraviolet rays, and processing under the gas ambient atmosphere containing ozone gas, and having removed by subsequent rinsing was possible. Moreover, it was possible for there to have been no residue and to have removed more suitably by using ozone water for rinsing.

[0065] (Example 8) In case an example 8 irradiates ultraviolet rays, it carries out comparison examination of whether fluctuate the temperature of the semi-conductor wafer 12 and the removal degree of the resist film in the ozonization section is changed by this, and is the same. [of other conditions] According to this example, the semi-conductor wafer 12 with which the resist film 40 explained in the example 6 was formed is thrown into the exposure section 14. And work a refrigerator 24, a stage 22 is made to circulate through cooling water, and the temperature of the semi-conductor wafer 12 is controlled. In this example, the temperature of the semi-conductor wafer 12 under UV irradiation was set as the three-stage, and it checked whether the removal degree of the subsequent resist film would be changed. In addition, since the temperature of the semi-conductor wafer 12 rises during UV irradiation, this temperature shows the maximum temperature which reached during processing.

[0066] Drawing 5 is the table showing the result of having fluctuated the temperature of a semi-conductor wafer and having compared the removal degree of the resist film in the ozonization section, and the enlarged drawing showing the surface state of the semi-conductor wafer in a monograph affair. As shown in the enlarged drawing of this drawing (2), the sample of No9 has the highest removal degree of the resist film 40, and, subsequently to the sequence of No20 and No19, has become. In addition, the decision criterion of a desquamative state is the same as that of the example 6 mentioned above. Although the resist film 40 crocodiles finely and most removal itself is not performed with the sample of No19 This will be discharged from the crack which the gas (N2 grade) which occurs with heating produced from the interior of the resist film 40 so much on the resist film 40, and removal of a deterioration layer was not fully completed, A non damage layer sticks to the front face of the semi-conductor wafer 12 according to an elevated temperature (sticking), and it is thought that it is because it became difficult to remove the resist film 40. Moreover, although residue exfoliated and was removed about the sample of No9 by post-rinsing, about the sample of No20, a part of residue stopped at being removed. Furthermore, about the sample of No19, residue was not able to be firmly fixed to the semi-conductor wafer 12, and was not able to be removed to it.

[0067] (Example 9) After an example 9 irradiates ultraviolet rays at the resist film 40, it sets up neglect time amount, carries out comparison examination of whether the removal degree of the resist film in the ozonization section is changed by this, and is the same. [of other conditions] According to this example, UV irradiation was performed to said semi-conductor wafer 12 on condition that best [which already

became clear in the example 6 – the example 8], and it checked whether a difference would be found by removal of the resist film 40 with the difference of subsequent neglect time amount.

[0068] Drawing 6 is the table showing the result of having fluctuated the neglect time amount after UV irradiation, and having compared the removal degree of the resist film in the ozonization section, and the enlarged drawing showing the surface state of the semi-conductor wafer in a monograph affair. It was checked that the detachability of the resist film 40 gets worse as were shown in the enlarged drawing of this drawing (2) and neglect time amount became long, after irradiating ultraviolet rays at the resist film 40. This can consider the phenomenon in which a deterioration layer, a non damage layer or a non damage layer, and a base material will stick again by factors, such as a temperature fall by neglect, although the bonding strength of the interface of the deterioration layer and non damage layer in the resist film 40 or the interface of a non damage layer and a base material falls by UV irradiation. It is desirable to move promptly the semi-conductor wafer 12 which ultraviolet rays were made to irradiate to the ozonization section 16 from the exposure section 14, and to perform removal of the resist film 40 by the result of this example.

[0069] As mentioned above, as shown in an example 9 from the example 6 mentioned above, it was checked that the removal degree of the resist film 40 changes greatly with exposure conditions of ultraviolet rays. And by the difference among these terms and conditions, it presumes as follows about the reason for changing the removal degree of the resist film 40, and the reason which exfoliation produces in a deterioration layer.

[0070] Drawing 7 is the abbreviation sectional view of a semi-conductor wafer in which the resist film was formed. As shown in this drawing, the resist film 40 is formed in the front face of the semi-conductor wafer 12. And as for the resist film 40 concerned, the deterioration layer 42 is formed of dopes, such as Lynn (P), and the resist film 40 has two-layer structure of the deterioration layer 42 concerned and the non damage layer 44 located in the lower layer of this deterioration layer 42 by them.

[0071] And as shown in this drawing, after an ion implantation is not lost, but association of P and C is observed, and the basic structure of the novolak resin which is the component of a resist although only deterioration layers were collected and NMR analysis of ^{31}P and ^{13}C was performed after carrying out P ion (one E16) impregnation at the resist film 40 is supposed that P is constructing the bridge mutually in the benzene ring of novolak resin.

[0072] If ultraviolet rays are irradiated at such resist film 40, association of the nitrogen in a resist (N) will be cut, gasification and air bubbles will be generated with heating, and it will be thought that the deterioration layer 42 exfoliates from there. In the resist film 40, it becomes a focus how removal makes a difficult deterioration layer exfoliate from a wafer front face efficiently. That is, it is important to set up conditions to which the occurring gas arises in the interface of a deterioration layer and a non damage layer, and said deterioration layer is floated. And if a deterioration layer can be made to exfoliate efficiently, since it is easy compared with a deterioration layer, removal of the non damage layer which becomes a lower layer side can remove the resist film 40 efficiently.

[0073] Moreover, as shown by the example mentioned above, with the rise of the temperature under UV irradiation, membranous hardening and fixing to a base material occur, and the cause by which detachability falls with the increment in the temperature at the time of processing is considered for changing to the condition of being on the contrary hard to be excepted. Moreover, gas escapes from the crack generated according to the elevated temperature, and it can also be presumed to be one of the causes that a film float stops being able to occur easily. [many]

[0074] In addition, in the gestalt of this operation, although the class of resist was made into i line POJIREJISUTO (PFI-58A7 and MCPR-i8000P) of a novolak system Even if you may make it use i line NEGAREJISUTO (NFR-015) of a novolak system, and a KrF excimer styrene system resist (TDUR-P015AC), for example and it uses these resists, without being limited to this gestalt It is checked that said resist is removed in the exposure of ultraviolet rays and the combination of ozone/steam.

[0075] Moreover, you may make it boron (B) and aluminum (aluminum) used for the atom by which an ion implantation is carried out to the semi-conductor wafer 12, without being limited to Lynn (P). Furthermore, it cannot be overemphasized that what the deterioration layer 42 formed in the front face of the resist film 40 is not limited to what is formed of an ion implantation, for example, is formed of dry etching is contained.

[0076]

[Effect of the Invention] As stated above, it becomes possible for there to be no residue, to decompose more promptly and to remove suitably, the organic substance which is represented by the resist ingredient according to this invention. Especially in case this invention removed the thick-film resist film exceeding the resist film by which the deterioration layer was made on the front face by the damage by high concentration ion implantation, or 2 micrometers, it was effective. Moreover, when manufacturing electron devices, such as a semiconductor device and a liquid crystal display, by this invention, a resist ingredient and organic contamination can be removed suitably, without degrading the shape of front planarity, such as a semi-conductor wafer and a substrate for liquid crystal panels. And the point that this invention is most excellent is for an advantage which was described above to be enjoyable, contributing to solution of an environmental problem.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-134401
(P2002-134401A)

(43)公開日 平成14年5月10日(2002.5.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 L 21/027		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/42		H 0 1 L 21/304	6 4 5 D 5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/304	6 4 5		6 4 7 Z 5 F 0 4 6
	6 4 7	21/30	5 7 2 B
21/306		21/306	D

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-202409(P2001-202409)
(22)出願日 平成13年7月3日(2001.7.3)
(31)優先権主張番号 特願2000-202207(P2000-202207)
(32)優先日 平成12年7月4日(2000.7.4)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(72)発明者 鈴木 博則
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内
(72)発明者 中島 俊貴
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内
(74)代理人 100095728
弁理士 上柳 雅登 (外2名)

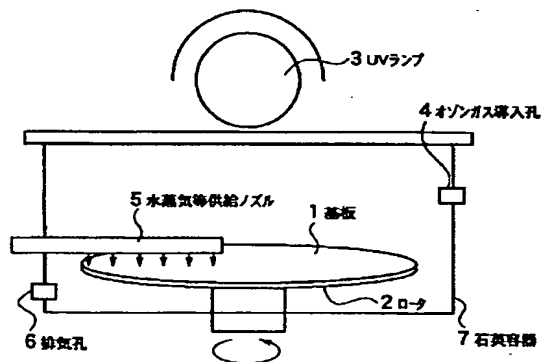
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基材処理方法、基材処理装置及び電子デバイスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 レジスト材料に代表される有機物を、好適に、残渣なく、より速やかに処理することが可能な基材処理方法を提供する。

【解決手段】 処理すべき基材にまず紫外線を照射する。そして処理すべき基材に紫外線を照射した後は、この基材を、オゾンガスを含む気体雰囲気下に移動させ、このオゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させる。このようにオゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させれば、基材表面に付着する有機物を分解及び除去することが可能になる。



100 基材処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理すべき基材に紫外線を照射し、次いでこの基材に、オゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることにより、基材表面に付着する有機物を分解及び除去することを特徴とする基材処理方法。

【請求項2】 請求項1に記載の基材処理方法において、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を吹き付けることにより、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることを特徴とする基材処理方法。

【請求項3】 請求項1に記載の基材処理方法において、前記紫外線の320nmから390nmの波長帯域における照度が、50mW/cm²以下、25mW/cm²以上であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項4】 請求項1に記載の基材処理方法において、前記紫外線のi線における照度が、50mW/cm²以下、25mW/cm²以上であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項5】 請求項1に記載の基材処理方法において、紫外線照射中の基材温度を80℃以下20℃以上に保持した状態で行うことを特徴とする基材処理方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかに記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の温度が200℃以下であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項7】 請求項1乃至5のいずれかに記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の温度が100℃以下であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の圧力が1気圧以上であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項9】 請求項1乃至7のいずれかに記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の圧力が1.5気圧以上であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項10】 処理すべき基材の表面に紫外線を照射しつつ、この基材に、オゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることにより、基材表面に付着する有機物を分解及び除去することを特徴とする基材処理方法。

【請求項11】 請求項10に記載の基材処理方法において、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を吹き付けることにより、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることを特徴とする基材処理方法。

【請求項12】 請求項10又は11に記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の温度が200℃以下であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項13】 請求項10又は11に記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の温度が100℃以下であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項14】 請求項10乃至13のいずれかに記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の圧力が1気

圧以上であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項15】 請求項10乃至13のいずれかに記載の基材処理方法において、前記気体雰囲気の圧力が1.5気圧以上であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項16】 請求項1乃至15のいずれかに記載の基材処理方法において、前記基材にオゾンガスを含む気体雰囲気下で水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させた後、さらに水又はオゾン含有水で前記基材を洗浄することを特徴とする基材処理方法。

10 【請求項17】 請求項1乃至16のいずれかに記載の基材処理方法において、前記基材が半導体ウェハー又は液晶パネル基板であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項18】 請求項1乃至17のいずれかに記載の基材処理方法において、前記有機物がレジスト材料又は有機反射防止膜からなることを特徴とする基材処理方法。

【請求項19】 請求項1又は10に記載の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材に紫外線を照射する手段、及び基材にオゾンガスを含む気体雰囲気下で水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させる手段を備えたことを特徴とする基材処理装置。

【請求項20】 請求項19に記載の基材処理装置において、基材にオゾンガスを含む気体雰囲気下で水蒸気、水又はオゾン含有水と接触させる手段が、基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を吹き付ける手段を含むことを特徴とする基材処理装置。

【請求項21】 請求項1乃至18のいずれかに記載の基材処理方法によって、基材表面に付着する有機物を除去する工程を有することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

30 【発明の詳細な説明】
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材処理方法、基材処理装置及び電子デバイスの製造方法に係り、特に製造工程で使用される有機物の除去を行うための基材処理方法、基材処理装置及び電子デバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電気製品、コンピューターを始めとする様々な機器には、各種半導体装置、各種液晶表示装置などの電子デバイスが用いられている。このような電子デバイスを製造するためには、製造の途中で半導体ウェハーや液晶パネル用基板上にレジスト層を設け、露光、現像により所望のパターンを形成し、かかるレジスト層をマスクとして、エッチングを行い、半導体ウェハーや液晶パネル基板上に所望の形状を得るフォトリソグラフィ工程が不可欠である。

【0003】このレジスト層は、エッチングを行う際には必要なものであるが、エッチング終了後は不要、かつ微量でも残存した場合、完成した半導体装置や液晶表示

装置の電気特性、表示特性、信頼性に多大な悪影響を及ぼすことになる。従って、微量の残渣も無いように分解除去する必要がある。

【0004】このようなレジスト層を除去する方法としては、1) レジスト層を有機溶媒を含む剥離液で処理して溶解除去する方法、2) レジスト層をアルカリ溶液で処理して分解除去する方法、3) レジスト層を熱濃硫酸、「熱濃硫酸+過酸化水素水」等で処理して酸化分解する方法、及び4) レジスト層を O_2 プラズマで処理して灰化除去(アッシング)する方法、が知られている。

【0005】しかし、上記1)~3)の方法は、濃厚な薬液を使用する必要があるため、危険性も高く、環境への負荷も大きい。また、高価な剥離液を用いなければならない場合もある。さらに、薬液の種類によっては、レジスト層を除去する際に薬液を加熱しなければならない、設備コスト、エネルギーコストが膨大なものとなる。さらには、薬液の種類、処理条件によっては、半導体ウェハー表面や液晶パネル基板表面に単分子層レベルの残渣が発生する場合がある。

【0006】一方、上記4)の方法では、レジスト層やアッシング装置由来の粒子が、半導体ウェハー表面や液晶パネル用基板表面に付着し、後工程に悪影響を与える。このため、レジスト層を除去後、半導体ウェハーや液晶パネル用基板の洗浄を行う必要があり、工程数の増加は避けられない。しかも、上記4)の方法は真空環境で行わなければならない、またプラズマ発生のための電力も必要であり、このための設備コストおよび電力、エネルギーコストは膨大なものとなる。さらには、上記4)の方法を行なうと、半導体ウェハーの表面がプラズマダメージにより劣化する場合がある。

【0007】上記のような問題点を克服するため、最近、レジスト層を、オゾン含有水で処理することにより、分解除去する方法が学会等で発表された。さらに、処理速度を上げるため、オゾンガス雰囲気下において温純水スプレー処理を行うことにより、レジスト層を分解除去する方法(特開平5-152203号公報)についても、特許出願がなされている。

【0008】これらオゾンを応用した有機物除去技術は、(1) 薬液をまったく使用しないか、使用したとしても極低濃度の薬液を使用するだけであり、また処理後のオゾンの分解が容易であるため環境への負荷が極めて小さく、(2) O_2 プラズマ処理に比較すると半導体ウェハー表面や液晶パネル用基板表面に対してダメージが小さいという優れた特徴を有している。

【0009】

【発明が解決しようとしている課題】しかしながら、本発明者の研究から、レジスト材料やこのレジスト材料の上下に施されることがある有機反射防止膜(ARC)の種類によっては、または半導体製造プロセス中で加えられるドライエッチングによるダメージやイオン打ち込みによ

るダメージによっては、単なるオゾン含有水による処理、オゾンガスを含む気体雰囲気下での温純水スプレー処理、オゾンガス及び水蒸気を含む雰囲気下での処理などでは、除去できないか、除去できたとしても十分な除去速度が得られない場合があることがわかった。

【0010】このような課題を解決するため、本発明者は、有機物に紫外線照射を行いつつオゾン水処理を行うことにより、オゾン水のみでは分解が困難又は除去速度の遅いレジスト材料や有機反射防止膜について、分解及び除去速度が向上することを見出し、特許出願をしている(特願2000-3941号)。この方法により多量の有機物の速やかな分解が可能となったが、高濃度のイオン打ち込みが行われたレジストなどについてはまだ除去が困難であるという課題があった。また、除去が可能な有機物についてもさらなる除去速度の増大が望まれるという課題があった。

【0011】本発明の目的は、これら課題を解決し、レジスト材料に代表される有機物を、好適に、残渣なく、より速やかに処理することが可能な基材処理方法、基材処理装置及び及びこの基材処理方法を工程の一部として有する電子デバイスの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(18)の本発明により達成される。

(1) 本発明の基材処理方法は、処理すべき基材に紫外線を照射し、次いでこの基材に、オゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることにより、基材表面に付着する有機物を分解及び除去することを特徴とする。本発明の基材処理方法によると、紫外線を用いない場合には分解除去できなかった有機物の除去が可能となる。この理由は、紫外線により有機物が光分解され、よりオゾンによって分解されやすい形態になったからと考えられる。この場合、特に水蒸気を用いた場合、ひび割れが発生し、剥離現象が見られる場合もあった。該ひび割れ、剥離現象は、紫外線照射を行なうことにより、より促進される。この方式は、 1×10^{15} atoms/cm²の高濃度イオン打ち込みダメージにより表面に変質層ができたレジスト膜や2 μ mを超える厚膜レジストを除去する際に特に有効であった。この理由は、上記した変質レジスト膜や厚膜レジスト膜の膨潤にひび割れが発生し、該ひび割れから浸透したオゾンおよび水がレジスト下層側からもレジスト樹脂を分解し、剥離、分解の同時進行が起き、速やかなレジスト除去が可能となったからと考えられる。

【0013】(2) 上記(1)の基材処理方法においては、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を吹き付けることにより、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることが好ましい。基材周辺に効率的に水蒸気、水、またはオゾン水を供給することが可能だからである。

【0014】(3) 上記(1)の基材処理方法において、前記紫外線の320nmから390nmの波長帯域あるいはi線における照度が、50mW/cm²以下、25mW/cm²以上であることが好ましい。ここで基材に対して紫外線を照射すれば、有機物の表面に形成される変質層とその下層側に相当するノンダメージ層との間、あるいは、ノンダメージ層と基材との間に、有機物から生じたガスによって剥離が生じる。ここで紫外線の照射条件を上記条件に合わせて設定すれば、有機物から好適にガスを発生させ、かつ、強度な紫外線あるいは高温による有機物の硬化、基材への固着を抑制でき、その後の工程において変質層を容易に除去することが可能となる。

【0015】(4) 上記(1)の基材処理方法において、紫外線のi線における照度が、50mW/cm²以下、25mW/cm²以上であることが好ましい。基材に対してi線の照度が上記の条件である紫外線を照射すれば、有機物の表面に形成される変質層と、その下層側に相当するノンダメージ層との間、あるいは、ノンダメージ層と基材との間に、有機物から生じたガスによって剥離が生じる。ここで紫外線の照射条件を上記条件に合わせて設定すれば、有機物から好適にガスを発生させ、かつ、強度な紫外線あるいは高温による有機物の硬化、基材への固着を抑制でき、その後の工程において変質層を容易に除去することが可能となる。

【0016】(5) 上記(1)の基材処理方法において、紫外線照射中の基材温度を80℃以下20℃以上に保持した状態で行うことが好ましい。このように基材処理時の温度を設定すれば、有機物から好適にガスを発生させ、かつ、強度な紫外線あるいは高温による有機物の硬化、基材への固着を抑制でき、その後の工程において変質層を容易に除去することが可能となる。

【0017】(6) 上記(1)乃至(5)の基材処理方法においては、前記気体雰囲気温度が200℃以下であることが好ましい。

【0018】(7) 上記(1)乃至(5)の基材処理方法においては、前記気体雰囲気温度が100℃以下であることがより好ましい。気体雰囲気温度は、高いほど化学反応速度が上昇し除去に有利となるが、気相中でオゾンガスの分解が起こり易くなり有機物分解反応に寄与するオゾン分子の濃度が薄くなる。また、基材表面に存在する水分へのオゾンの溶解度が低くなってしま

う。このため、気体雰囲気温度は200℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましい。

【0019】(8) 上記(1)乃至(7)のいずれかの基材処理方法においては、前記気体雰囲気の圧力が1気圧以上であることが好ましい。

【0020】(9) 上記(1)乃至(7)のいずれかの基材処理方法においては、前記気体雰囲気の圧力が

1.5気圧以上であることが好ましい。基材表面に存在

する水分へのオゾンの溶解量が高くなり、処理が促進されるからである。それに加えて、基材表面における有機物への水分やオゾン分子の浸透力が高くなり、分解及び剥離現象をより促進することができるからである。このため、気体雰囲気圧力は1気圧以上が好ましく、1.5気圧以上がより好ましい。

【0021】(10) 本発明の基材処理方法は、処理すべき基材の表面に紫外線を照射しつつ、この基材に、オゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることにより、基材表面に付着する有機物を分解及び除去することを特徴とする。本発明の基材処理方法によると、紫外線を用いない場合には分解除去できなかった有機物の除去が可能となる。この理由は、紫外線により有機物が光分解され、よりオゾンによって分解されやすい形態になったからと考えられる。この場合、特に水蒸気を用いた場合、ひび割れが発生し、剥離現象が見られる場合もあった。該ひび割れ、剥離現象は、紫外線照射を行なうことにより、より促進される。この方式は、1E15 atoms/cm²の高濃度イオン打ち込みダメージにより表面に変質層ができたレジスト膜や2μmを超える厚膜レジストを除去する際に特に有効であった。この理由は、上記した変質レジスト膜や厚膜レジスト膜の膨潤にひび割れが発生し、該ひび割れから浸透したオゾンおよび水がレジスト下層側からもレジスト樹脂を分解し、剥離、分解の同時進行が起き、速やかなレジスト除去が可能となったからと考えられる。

【0022】(11) 上記(10)の基材処理方法においては、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を吹き付けることにより、前記基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることを特徴とする。基材周辺に効率的に水蒸気、水、またはオゾン水を供給することが可能だからである。

【0023】(12) 上記(10)又は(11)の基材処理方法においては、前記気体雰囲気温度が200℃以下であることが好ましい。

【0024】(13) 上記(10)又は(11)の基材処理方法においては、前記気体雰囲気温度が100℃以下であることがさらに好ましい。気体雰囲気温度は、高いほど化学反応速度が上昇し除去に有利となるが、気相中でオゾンガスの分解が起こり易くなり有機物分解反応に寄与するオゾン分子の濃度が薄くなる。また、基材表面に存在する水分へのオゾンの溶解度が低くなってしま

う。このため、気体雰囲気温度は200℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましい。

【0025】(14) 上記(10)乃至(13)のいずれかの基材処理方法においては、前記気体雰囲気の圧力が1気圧以上であることが好ましい。

【0026】(15) 上記(10)乃至(13)のいずれかの基材処理方法においては、前記気体雰囲気圧力が1.5気圧以上であることがさらに好ましい。基材

表面に存在する水分へのオゾンの溶解量が高くなり、処理が促進されるからである。それに加えて、基材表面における有機物への水分やオゾン分子の浸透力が高くなり、分解及び剥離現象をより促進することができるからである。このため、気体雰囲気内の圧力は1気圧以上が好ましく、1.5気圧以上がより好ましい。

【0027】(16) 上記(1)乃至(15)のいずれかの基材処理方法においては、前記基材にオゾンガスを含む気体雰囲気下で水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させた後、さらに水又はオゾン含有水で前記基材を洗

浄することもできる。このことにより、気体雰囲気下での処理により残渣が残った場合においても、この残渣を水流により洗い流すことが可能になる。この場合、オゾン含有水を用いると、有機物を分解しつつ、洗い流すことが可能になるため、より残渣除去性を高めることができる。

【0028】(17) 上記(1)乃至(16)のいずれかの基材処理方法においては、前記基材が半導体ウェハ

ー又は液晶パネル基板であることができる。【0029】(18) 上記(1)乃至(17)のいずれかの基材処理方法においては、前記有機物がレジスト材料又は有機反射防止膜からなることができる。したがって、本発明においては、半導体基板や液晶パネル用基板におけるレジスト剥離、有機反射防止膜の処理に効果がある。

【0030】(19) 本発明の基材処理装置は、上記(1)又は(10)に記載の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材に紫外線を照射する手段、及び基材にオゾンガスを含む気体雰囲気下で水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させる手段を備えた

ことを特徴とする。【0031】(20) 上記(19)に記載の基材処理装置においては、基材にオゾンガスを含む気体雰囲気下で水蒸気、水又はオゾン含有水と接触させる手段が、基材に水蒸気、水又はオゾン含有水を吹き付ける手段を含むことが好ましい。

【0032】(21) 本発明の電子デバイスの製造方法は、上記(1)乃至(18)のいずれかに記載の基材処理方法によって、基材表面に付着する有機物を除去する工程を有することを特徴とする。このため、基材表面からレジスト等をより完全に除去することができるので、製造される電子デバイス(半導体装置や液晶装置)の信頼性を高めることができる。また、基材表面からレジスト等をより効率的に除去することができるので、電子デバイス(半導体装置や液晶装置)をより低コストで製造することができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施形態に基づいて、詳細に説明する。

(実施形態1) 以下に本発明の実施形態1を図面に基づ

いて説明する。図1は実施形態1に係るレジスト剥離処理の説明図である。処理すべき基板1は、表面にレジストが残留するエッチング後の半導体ウェハである。基材処理装置100は、石英製の容器7、基板1を保持するロータ2、オゾンガスを導入するオゾンガス導入孔4、水蒸気、水又はオゾン含有水を導入する水蒸気等供給ノズル5、装置内を排気する排気孔6、及び基板に紫外線を照射するUVランプ3を備えている。

【0034】実施形態1では、処理すべき基材に紫外線を照射し、次いでこの基材に、オゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることにより、基材表面に付着する有機物を分解及び除去している。この実施形態1では、まず、有機物が付着した基材、具体的にはレジスト付きの半導体ウェハに紫外線を照射する。次いでオゾンガスを含む気体を導入し、該雰囲気下において、水蒸気、水又はオゾン水を共存させて処理する。

【0035】紫外線照射およびオゾンガス雰囲気下での処理は、別々の処理装置または容器で行なっても良いし、同一の処理装置または容器で行なっても良い。図1では、同一の処理容器で行う場合を示している。

【0036】(実施形態2) 実施形態2では、処理すべき基材の表面に紫外線を照射しつつ、この基材に、オゾンガスを含む気体雰囲気下で、水蒸気、水又はオゾン含有水を接触させることにより、基材表面に付着する有機物を分解及び除去している。この実施形態2では、有機物が付着した基材、具体的にはレジスト付きの半導体ウェハを、石英ガラスの窓のついた処理容器に入れる。石英ガラス窓を通して、紫外線を照射しつつ、オゾンガスを導入し、該気体雰囲気下において、水蒸気、水又はオゾン水を共存させて処理する。

【0037】実施形態1、実施形態2とも、オゾンガスと、水蒸気、水又はオゾン水を共存させる方法としては、1) 処理容器内にオゾンガス及び水蒸気を供給する方法、2) 処理容器内にオゾンガスを供給し、超純水又はオゾン水をスプレー又はシャワーで供給する方法があげられる。その際、半導体ウェハ上の薄い水膜形成は問題ないが、結露、スプレー又はシャワーによる水滴の付着により、処理のむらが起きる場合がある。該水滴を防止し、かつ、反応に関与する物質の供給、除去を速やかに行うため、半導体ウェハあるいはウェハの入ったカセットを回転させても良い。

【0038】また、オゾンガスと共存させる水蒸気、水又はオゾン水については、オゾンガスと同時に供給してもよいが、水蒸気、水又はオゾン水を供給した後、オゾンガスの供給を開始しても良い。処理の雰囲気温度については、オゾンガスと水蒸気を共存させて処理を行う場合、高温でのオゾンガスの分解を防ぐため、200℃以下、好ましくは、80ないし150℃で処理することが望ましい。オゾンガスと水、オゾン水を共存させて処理

を行う場合は、100℃以下、好ましくは20～90℃が望ましい。また、処理容器内の圧力を上げ処理を行う事により、除去効率を上げることが可能である。

【0039】(実施例1) i線露光用ネガ型レジスト(JSR NFR015)が4 μm付いた半導体ウェハを、低圧水銀ランプ(日本電池 L650TS)を用いて紫外線を2分間照射した後、処理容器にセットした。処理容器および内部の雰囲気を100℃に加熱し、半導体ウェハ近傍に設置したノズルより水蒸気を吐出し、水蒸気雰囲気とした。次いで、濃度300 mg/Lのオゾンガス1 L/分を供給し、10分間の処理を行った。処理容器から取り出し、50 ppmオゾン水で3分間リンスを行ったところ、該レジストは除去されていた。ここで上述のi線露光用レジストとは、紫外域の365 nmの波長をピークとした輝線スペクトルをもつ紫外線ランプに対応して用いられるものである。また436 nmの波長をピークとした輝線スペクトルをもつ紫外線ランプに対応したg線露光用レジストも知られている。

【0040】(比較例1) 実施例1における紫外線照射を省いた。レジスト膜の一部は剥離除去されたが、大部分は残存していた。

【0041】(実施例2) i線露光用ネガ型レジスト(JSR NFR015)4 μm/CA s'を1 E 1 5 atoms/cm² イオン打ち込みを行った変質レジスト膜が付いた半導体ウェハを、石英ガラス製の窓を持つ処理容器にセットした。処理容器および内部の雰囲気を100℃に加熱した後、高圧水銀ランプ(日本電池 HI-6)を用いて紫外線を照射しつつ、半導体ウェハ近傍に設置したノズルより水蒸気を吐出し水蒸気雰囲気とした。次いで濃度300 mg/Lのオゾンガス1 L/分を供給し、10分間の処理を行ったところ、該レジストは除去されていた。

【0042】(比較例2) 実施例2における紫外線照射を省いた。レジスト膜にひび割れが発生していたが、大部分は残存していた。

【0043】(実施例3) 反射防止膜(信越化学DUR-42)が0.1 μm付いたレジスト膜を、石英ガラス製の窓を持つ処理容器にセットした。処理容器および内部の雰囲気を100℃に加熱した後、高圧水銀ランプ(日本電池 HI-6)を用いて紫外線を照射しつつ、半導体ウェハ近傍に設置したノズルより水蒸気を吐出し水蒸気雰囲気とした。次いで、濃度300 mg/Lのオゾンガス1 L/分を供給し、5分間の処理を行ったところ、該レジストは除去されていた。

【0044】(比較例3) 実施例3における紫外線照射を省いた。処理前後で反射防止膜の膜厚にほとんど変化はなく、除去不能であった。

【0045】(実施例4) i線露光用ポジ型レジスト(三菱化学 MCPR i8000P)1 μm膜厚にBF³-を1 E 1 5 atoms/cm² イオン打ち込みを行った変質レジスト膜が付いた半導体ウェハを、低圧水銀ランプ(日本電池 L650T

S)を用いて紫外線を2分間照射した後、処理容器にセットした。処理容器および内部の雰囲気を100℃に加熱し、半導体ウェハ近傍に設置したノズルより水蒸気を吐出し、水蒸気雰囲気とした。その際、容器内圧力を0.2 MPaとした。該圧力を保ったまま、濃度300 mg/Lのオゾンガス1 L/分を供給し、10分間の処理を行った。処理容器から取り出し、50 ppmオゾン水で3分間リンスを行ったところ、該レジストは除去されていた。

【0046】(比較例4) 実施例4における紫外線照射を省いた。レジスト膜の一部は剥離除去されたが、残渣が見られた。

【0047】(実施例5) エキシマ露光用ポジ型レジスト(東京応化TDUR-P015)が1 μm付いた半導体ウェハを、石英ガラス製の窓を持つ処理容器にセットした。濃度300 mg/Lのオゾンガス1 L/分を供給しながら、低圧水銀ランプを用いて、石英ガラスを通して、紫外線を照射した。該条件下で半導体ウェハに、80℃の温水を流量0.25 L/分で6分間スプレーすることにより、レジストはすべて除去されていた。

【0048】(比較例5) 実施例5における紫外線照射を省いた。レジスト膜を除去するのに10分間を要した。ところで発明者は、上記の実験以外にも、種々の実験や検討を行い、紫外線の照射条件について特異性のあることを見出した。

【0049】図2は、本実施の形態に係る基材処理方法を行うための実験装置の説明図である。同図に示すように実験装置10は、基材となる半導体ウェハ12に紫外線をあてる照射部14と、当該照射部14の後段に設けられるオゾン処理部16とで構成されている。

【0050】照射部14は、筐体18を本体としており、当該筐体18内の天井側には、紫外線ランプ20が取り付けられておりとともに、前記紫外線ランプ20の下側には、昇降可能なステージ22が設けられている。このため当該ステージ22に半導体ウェハ12を登載することで、紫外線ランプ20に対する半導体ウェハ12の照射距離を調整することができる。なお紫外線ランプ20は、その電力が600 W(ランプ電圧:130 V、ランプ電流:4.9 A)となっており、発する紫外線のピーク波長は、254 nmおよび365 nmとなっている。

【0051】また、ステージ22には、冷凍機(チラー)24からの冷却水が循環しており、当該冷凍機24を稼働させることで、紫外線ランプ20により上昇した半導体ウェハ12の温度をあらかじめ設定した温度まで冷却できるようになっている。

【0052】一方、実験装置10を構成する他方側のオゾン処理部16は、チャンバ26を本体としており、その内部は二重床構造となっており、上側床板28は、多孔質構造となっている。なお実験に用いるオゾン処理部

16を構成するチャンバ26の容積は、 835 cm^3 となっている。

【0053】そして上側床板28にはオゾン水32が張られるとともに、このオゾン水32の水面上側にはステージ30が設けられ、前記半導体ウェハ12を登載可能にしている。またチャンバ26における底面34と上側床板28との間には、オゾンガスを送気可能とする導입管が設けられるとともに、チャンバ26の天井側にはチャンバ26内に発生したガスを排気するための排気管38が設けられており、チャンバ26のガスの流通を図れるようになっている。そして底面34の表面には加熱用のヒータ（図示せず）が設けられ、オゾン水32の気化を図れるようにしている。

【0054】このように構成された実験装置10を用いて発明者は、紫外線の照射条件を変化させ、半導体ウェハ12の表面に形成された有機物となるレジスト膜が除去し易くなる条件を見出した。以下に実施例6から実施例9まで、各実験の詳細とその結果を示す。

【0055】（実施例6）実施例6は、レジスト膜40に照射する紫外線の照射時間を固定し、照射距離（いわゆる照度強さ）による影響を比較したものである。同実施例によれば、実験対象となる半導体ウェハ12の表面にまずノボラック系の（ポジ）レジスト膜40を $1\mu\text{m}$ の厚みで形成しておき、次いで前記レジスト膜40の上方から、当該レジスト膜40の表面に向かってリン

（P）を $1\text{ E } 15\text{ atoms/cm}^2$ だけイオン注入する（打ち込みエネルギーは、 30 keV ）。このようにレジスト膜40の表面に対しイオン注入を行えば、レジスト膜40の表面が変質層となり、当該レジスト膜40は、変質層と、この変質層の下層に位置するノンダメージ層との2層構造となる（図7を参照）。

【0056】このような工程を経た半導体ウェハ12を筐体18の内部に入れ、ステージ22に登載する。そして半導体ウェハ12をステージ22に登載した後は、当該ステージ22を昇降させ、半導体ウェハ12と紫外線ランプ20との間を任意の距離に設定し、その状態で紫外線照射を2分間行う。

【0057】そして照射部14において一定の紫外線照射を行った後は、半導体ウェハ12を照射部14からオゾン処理部16へと移動させ、後述する表に示すような条件にてレジスト膜40の除去をおこなう。

【0058】図3は、半導体ウェハと紫外線ランプとの距離を段階的に設定し、照射強度を変動させた後、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。

【0059】同図に示すように紫外線ランプ20に対する半導体ウェハ12の距離を 115 mm ～ 252 mm の間で5段階に区切り、半導体ウェハ12に照射される紫外線の照度を 27.3 mW/cm^2 ～ 90 mW/cm^2 の

間で変化させた。なお同図（1）における最右側の欄は、剥離の状態を数字で示したものであり、1が最良の状態であり、次いで2、3の順で示される。また紫外線ランプ20の照度については、ステージ22上に露光計を設置して計測をおこなった。

【0060】同図（2）は、オゾン処理部16によってレジスト膜40の除去がなされた半導体ウェハ12の状態を拡大観察したものであるが、No9のサンプルがレジスト膜40が除去された面積が最も広いものとなっている。さらに半導体ウェハ12の表面に残留したレジスト膜40は、紫外線の照射、及びオゾンガスを含む気体雰囲気下での処理により、剥離し浮き上がっており、その後の水洗で除去することが可能であった。また、水洗にオゾン水を用いることで、残渣無く、より好適に除去することが可能であった。

【0061】なお同図（2）において、ハッチングの無い範囲は、半導体ウェハの表面が露出している部分を示し、斜め方向にハッチングされた範囲は、ノンダメージ層の表面が露出している部分を示し、上下方向にハッチングされた範囲は、変質層の表面が露出している部分を示している（図4～図6についても同様）。

【0062】これに対してNo2やNo6のサンプルに示すように、紫外線の照射強度を高くすると、半導体ウェハ12表面の温度が上昇するので、レジスト膜40を構成するノンダメージ層が半導体ウェハ12の表面に密着してしまい（こびりついてしまい）、レジスト膜40の除去を行うことが困難になる。またNo10のサンプルでは、紫外線の照射強度が弱く、また半導体ウェハ12表面の温度が上昇しないため、剥離を十分に起こさせることが難しいことが判明する。

【0063】（実施例7）実施例7は、レジスト膜40に照射する紫外線の照射時間による影響を比較したものであり、その他条件は同一である。同実施例によれば、実施例6で説明したレジスト膜40が形成された半導体ウェハ12を、照射部14へと投入し、紫外線ランプ20の照射時間を異ならせ、レジスト膜40の除去に違いがみられるか確認を行った。

【0064】図4は、紫外線ランプによる照射時間を変動させ、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。同図（2）の拡大図に示すように紫外線ランプによる照射時間を変動させても、その後のレジスト膜の除去度合いに違いが見られることは無く、2分程度の照射で十分な効果があることが確認された。また、半導体ウェハ12の表面に残留したレジスト膜40は、紫外線の照射、及びオゾンガスを含む気体雰囲気下での処理により、剥離し浮き上がっており、その後の水洗で除去することが可能であった。また、水洗にオゾン水を用いることで、残渣なく、より好適に除去することが可能であった。

【0065】(実施例8) 実施例8は、紫外線の照射をする際、半導体ウェハ12の温度を変動させ、これによりオゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いが変動するかを比較検討したものであり、その他の条件は同一である。同実施例によれば、実施例6で説明したレジスト膜40が形成された半導体ウェハ12を、照射部14へと投入する。そして冷凍機24を稼働しステージ22に冷却水を循環させて、半導体ウェハ12の温度を制御する。本実施例では、紫外線照射中における半導体ウェハ12の温度を3段階に設定し、その後のレジスト膜の除去度合いが変動するか、確認を行った。なお、紫外線照射中に半導体ウェハ12の温度が上昇するため、該温度は処理中に到達した最高温度を示している。

【0066】図5は、半導体ウェハの温度を変動させ、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。同図(2)の拡大図に示すように、No9のサンプルが最もレジスト膜40の除去度合いが高く、次いでNo20、No19の順番になっている。なお剥離状態の判断基準は、上述した実施例6と同様である。No19のサンプルでは、レジスト膜40が細かくひび割れ、除去自体も殆ど行われていないが、これはレジスト膜40の内部から加熱によって発生するガス(N₂等)がレジスト膜40に多量に生じたひび割れから排出されてしまい、変質層の除去が十分にできなかったことと、高温によりノンダメージ層が半導体ウェハ12の表面に密着してしまい(こびりついてしまい)、レジスト膜40の除去を行うことが困難になったためだと考えられる。また後水洗によって、No9のサンプルについては、残渣が剥離、除去されたが、No20のサンプルについては、一部の残渣が除去されるに留まった。さらにNo19のサンプルについては、残渣は半導体ウェハ12に強固に固着し、除去不可能であった。

【0067】(実施例9) 実施例9は、レジスト膜40に紫外線を照射した後、放置時間を設定し、これによりオゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いが変動するかを比較検討したものであり、その他の条件は同一である。同実施例によれば、既に実施例6～実施例8で判明した最良の条件で前記半導体ウェハ12に紫外線照射を行い、その後の放置時間の差で、レジスト膜40の除去に違いがみられるか確認を行った。

【0068】図6は、紫外線照射後の放置時間を変動させ、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。同図(2)の拡大図に示すように、紫外線をレジスト膜40に照射した後、放置時間が長くなるにつれてレジスト膜40の剥離性が悪化することが確認された。これは紫外線照射によってレジスト膜40における変質層とノンダメージ層との界面、

あるいはノンダメージ層と基材との界面の接合強度が低下するが、放置による温度低下などの要因で変質層とノンダメージ層、あるいはノンダメージ層と基材とが再度密着してしまうという現象が考えられる。同実施例の結果により、紫外線を照射させた半導体ウェハ12は速やかに照射部14からオゾン処理部16へと移動させ、レジスト膜40の除去作業を行うことが好ましい。

【0069】以上、上述した実施例6から実施例9に示すように、紫外線の照射条件によってレジスト膜40の除去度合いが大きく異なることが確認された。そしてこれら諸条件の違いによって、レジスト膜40の除去度合いが変動する理由や、変質層に剥離が生じる理由について下記のように推定する。

【0070】図7は、レジスト膜が形成された半導体ウェハの略断面図である。同図に示すように、半導体ウェハ12の表面にはレジスト膜40が形成されている。そして当該レジスト膜40はリン(P)等のドーブにより、変質層42が形成され、レジスト膜40は当該変質層42と、この変質層42の下層に位置するノンダメージ層44との2層構造になっている。

【0071】そして同図に示すように、レジスト膜40にPイオン(1E16)注入した後、変質層だけを回収し、³¹Pと¹³CのNMR分析を行ったがレジストの構成材であるノボラック樹脂の基本構造はイオン注入後も失われておらずPとCの結合が観測され、ノボラック樹脂のベンゼン環をPが相互に架橋しているとされている。

【0072】このようなレジスト膜40に紫外線を照射すると、レジスト中の窒素(N)の結合が切断され、加熱によりガス化、気泡が発生し、そこから変質層42が剥離すると考えられる。レジスト膜40においては、除去が困難である変質層をいかに効率よくウェハ表面から剥離させるかが焦点となる。すなわち発生するガスが変質層とノンダメージ層との界面に生じ、前記変質層を浮き上がらせるような条件を設定することが重要である。そして変質層を効率よく剥離させることができれば、下層側となるノンダメージ層の除去は変質層に比べ容易であるため、レジスト膜40の除去を効率よく行うことができる。

【0073】また、上述した実施例で示されるように、処理時の温度の増加に伴って剥離性が落ちる原因は、紫外線照射下での温度の上昇に伴って、膜の硬化、基材への固着が起き、かえって除外され難い状態に変化するためと考えられる。また、高温によって多く発生したひび割れからガスが逃げ、膜浮きが起き難くなることも原因の一つと推定できる。

【0074】なお本実施の形態においては、レジストの種類をノボラック系のi線ポジレジスト(PFI-58A7やMCPR-i8000P)としたが、この形態に限定されることもなく、例えばノボラック系のi線ネガレジスト(NFR-015)や、KrFエキシマスチレ

ン系レジスト(TDUR-P015AC)を用いるようにしてもよく、これらレジストを用いても、紫外線の照射と、オゾン/水蒸気の組み合わせで前記レジストが除去されることが確認されている。

【0075】また半導体ウェハ12にイオン注入される原子は、リン(P)に限定されることもなく、ボロン(B)やアルミニウム(Al)を用いるようにしてもよい。さらに、レジスト膜40の表面に形成される変質層42は、イオン注入によって形成されるものに限定されず、例えばドライエッチングによって形成されるものも含まれることはいうまでもない。

【0076】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によればレジスト材料に代表される有機物を、好適に、残渣なく、より速やかに、分解、除去することが可能となる。本発明は、高濃度イオン打ち込みによるダメージにより表面に変質層ができたレジスト膜や2 μ mを超える厚膜レジスト膜を除去する際に特に有効であった。また、本発明により、半導体装置や液晶表示装置などの電子デバイスを製造する場合、半導体ウェハーや液晶パネル用基板などの表面性状を劣化させずに、レジスト材料、有機汚染を好適に除去することができる。そして、本発明の最も優れている点は、環境問題の解決に貢献しつつ、以上述べたような利点を享受できることにある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【図2】 本実施の形態に係る基材処理方法を行うための実験装置の構造説明図である。

【図3】 半導体ウェハと紫外線ランプとの距離を段階的

*に設定し、照射強度を変動させた後、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。

【図4】 紫外線ランプによる照射時間を変動させ、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。

【図5】 半導体ウェハの温度を変動させ、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。

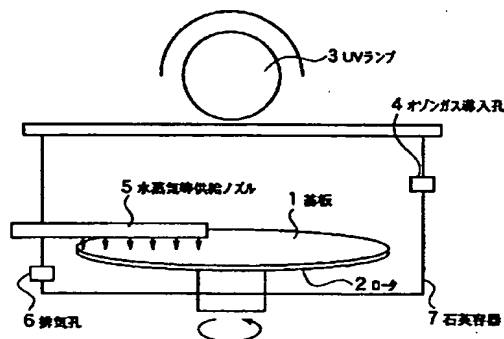
【図6】 紫外線照射後の放置時間を変動させ、オゾン処理部におけるレジスト膜の除去度合いを比較した結果を示す表と、各条件における半導体ウェハの表面状態を示す拡大図である。

【図7】 レジスト膜が形成された半導体ウェハの略断面図である。

【符号の説明】

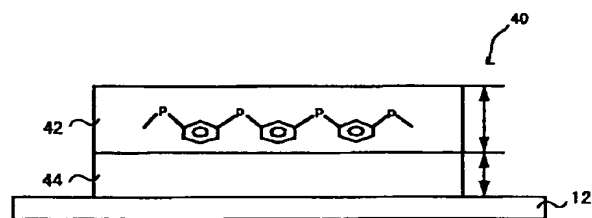
1………ウェハー(基板)、2………ロータ、3………紫外線ランプ、4………オゾンガス導入孔、5………水蒸気等供給ノズル、6………排気孔、7………石英容器、10………実験装置、12………半導体ウェハ、14………照射部、16………オゾン処理部、18………筐体、20………紫外線ランプ、22………ステージ、24………冷凍機、26………チャンバ、28………上側床板、30………ステージ、32………オゾン水、34………底面、36………導入管、38………排気管、40………レジスト膜、42………変質層、44………ノンダメージ層、100………基材処理装置

【図1】

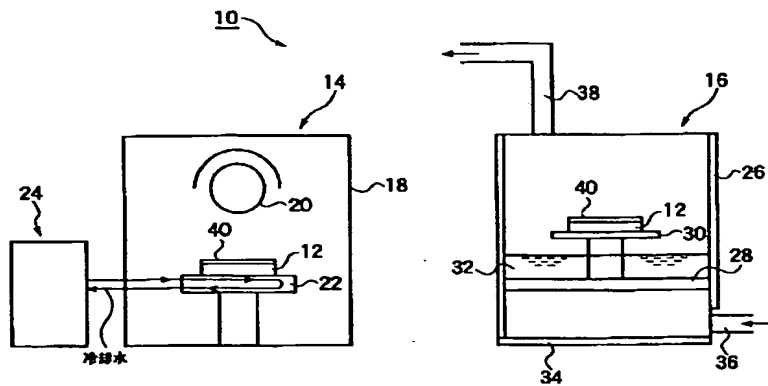


100 基材処理装置

【図7】



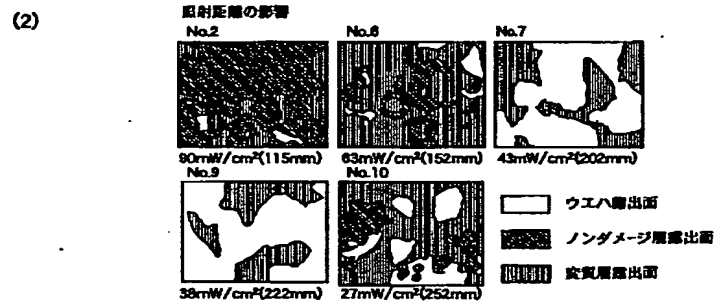
【図2】



【図3】

(1) UV照射距離の比較

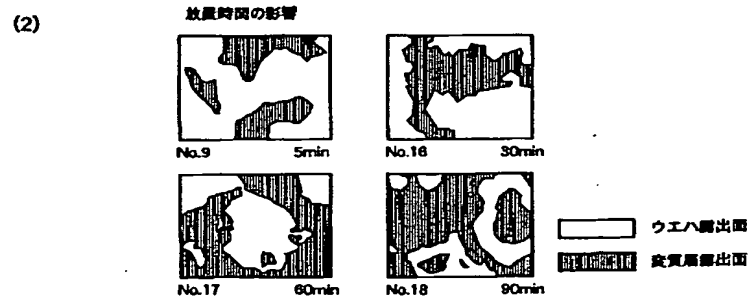
No.	厚み (mm)	UV照射			ウエハ温度 (℃)	処理状態 (電圧)	水質 (℃)	Oxide-人処理				水質 (℃)	処理状態
		照射時間 (min)	照射距離 (mm)	照射強度 (mW/cm²)				Oxide濃度 (g/m³)	Oxide濃度 (g/m³)	ウエハ温度 (℃)	水質 (℃)		
2	115	2	5	90	94.8	なし	82	288	1	12	91.7-95.0	43	3
6	185	2	5	93.2	72.8	なし	82	301	1	12	93.1-95.1	50	3
7	202	2	5	43	72.2	なし	82	302	1	12	91.7-95.0	44	2
9	222	2	5	37.8	62.7	なし	82	297	1	12	90.5-95.7	42	1
10	252	2	5	27.3	47.8	なし	82	298	1	12	89.8-95.8	42	2



【図6】

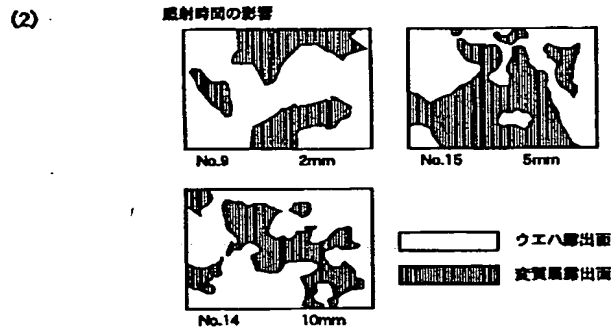
(1) UV処理後の放置時間の比較

No.	厚み (mm)	UV照射			ウエハ温度 (℃)	処理液	水質 (℃)	Oxide処理				水質 (℃)	処理状態
		照射時間 (min)	照射距離 (mm)	照射強度 (mW/cm ²)				Oxide濃度 (g/m ³)	Oxide濃度 (0.1min)	NaOH濃度 (cc/min)	ウエハ温度 (℃)		
8	222	2	5	37.8	62.7	なし	82	297	1	12	90.5-95.7	42	1
15	222	2	30	33.8	59.8	なし	82	295	1	12	89.0-92.0	50	2
17	222	2	60	33.8	59.8	なし	82	295	1	12	89.0-92.0	54	2
18	222	2	90	33.8	59.8	なし	82	295	1	12	89.0-92.2	50	3



【図4】

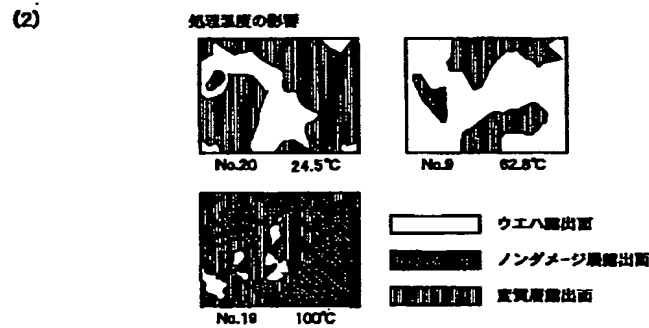
(1) UV処理時間の比較	No.	厚さ (mm)	UV処理	ウェハ温度 (℃)	露光時間 (分)	ウェハ温度 (℃)	Oxide-A処理	ウェハ温度 (℃)	露光時間 (分)	ウェハ温度 (℃)	露光時間 (分)	ウェハ温度 (℃)	露光時間 (分)	ウェハ温度 (℃)
処理時間 (min)	処理時間 (min)	処理時間 (min)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)	Oxide-A処理 (分)
9	222	5	5	37.8	なし	92	297	1	12	80.5-85.7	42	1		
14	222	10	5	34	なし	92	295	1	12	80.0-82.3	30	1		
15	222	5	5	34	なし	92	295	1	12	80.0-80.5	30	1		



【図5】

(1) UV処理温度の比較

		UV処理				Oxide-A処理				処理時間		
No.	厚さ (mm)	処理時間 (分)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	ウェハ温度 (℃)	
9	222	2	5	37.8	なし	92	297	1	12	80.5-85.7	42	1
18	222	2	5	81	なし	92	292	1	12	80.0-85.6	42	3
20	222	2	5	82.7	なし	92	292	1	12	80.0-82.4	30	2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/30

5 7 2 Z

5 7 2 A

(72)発明者 鈴木 克己

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエブソン株式会社内

Fターム (参考) 2H096 AA25 AA27 CA06 JA04 LA02

5F043 AA40 BB30 CC16 DD10 GG10

5F046 MA05 MA13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.